

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-313567

(P2002-313567A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/10  
33/12  
33/14  
33/22

H 0 5 B 33/10  
33/12  
33/14  
33/22

A  
A  
B  
D

3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-119832(P2001-119832)

(22) 出願日 平成13年4月18日 (2001. 4. 18)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 西村 貞一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 高橋 賢一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

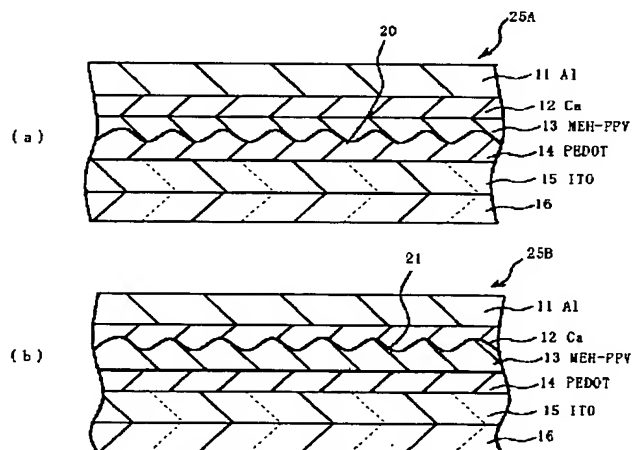
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光性能が優れ、この発光を高効率で利用可能な有機EL素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ガラス基板16上に、ITO電極15、ホール輸送層14、電子輸送性発光層13、Ca層12及びAl電極11がこの順に積層されている有機EL素子において、ホール輸送層14をPEDOT水溶液で成膜し、電子輸送性発光層13をMEH-PPV溶液で成膜し、いずれも溶液をスピンコート後に、減圧状態或いは加熱温度等の焼成条件をコントロールして焼成する。これによりホール輸送層14と電子輸送性発光層13との界面、又は電子輸送性発光層13とCa層12との界面に、焼成時の溶液の蒸発に伴ってクレーター状の凹凸が形成され、界面の発光面積が拡大され、発光効率が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光領域を含む有機層が基体上に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層がこの隣接層との界面に凹凸を有していることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】 前記有機層が、有機ホール輸送層と有機層と必要あれば有機発光層と有機電子輸送層とがこの順に積層された積層構造からなり、これらの層のうちの少なくとも一層が、前記凹凸を有している、請求項 1 に記載した有機電界発光素子。

【請求項 3】 前記凹凸を有する層が、配向結晶化した  $\pi$  電子共役高分子層を含んでいる、請求項 1 に記載した有機電界発光素子。

【請求項 4】 光学的に透明な基体上に透明電極、有機ホール輸送層、必要あれば有機発光層、有機電子輸送層及び金属電極が積層されている請求項 1 に記載した有機電界発光素子。

【請求項 5】 カラーディスプレイ用の素子として構成されている、請求項 1 に記載した有機電界発光素子。

【請求項 6】 発光領域を含む有機層が基体上に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層がこの隣接層との界面に凹凸を有していることを特徴とする有機電界発光素子を製造するに際し、前記有機層を形成するときの環境条件をコントロールすることによって前記凹凸を形成する有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 7】 前記環境条件として、有機層構成材料の溶液の塗布層の焼成条件をコントロールする、請求項 6 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 8】 前記環境条件として、有機層構成材料の溶液の塗布層から溶媒を蒸発除去する、請求項 6 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 9】 前記焼成条件を前記有機層の焼成時の減圧度とする、請求項 7 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 10】 1 気圧 (760 mmHg) を減圧度ゼロとしたとき、前記減圧度を -400 mmHg ~ -760 mmHg とする、請求項 9 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 11】 前記焼成条件を前記有機層の焼成時の焼成温度とする、請求項 7 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 12】 前記焼成温度を 70℃ ~ 150℃ とする、請求項 11 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 13】 前記焼成条件として、前記溶液の塗布層を冷却した後に前記焼成を行う、請求項 7 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 14】 前記環境条件として、前記溶液の塗布層を冷却した後に減圧によって前記溶媒を蒸発除去する、請求項 8 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 15】 前記焼成条件として、前記溶液に高沸点溶媒を添加した後に前記焼成を行う、請求項 7 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 16】 前記高沸点溶媒を 1 ~ 10 重量% 添加する、請求項 15 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 17】 前記焼成条件として、前記溶液に熱分解性物質を添加した後に前記焼成を行う、請求項 7 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

10 【請求項 18】 前記熱分解物質を 1 ~ 10 重量% 添加する、請求項 17 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 19】 前記有機層の一方の面側から焼成時の加熱を行うか、或いは溶媒蒸発のための減圧を行う、請求項 7 又は 8 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 20】 前記有機層を、有機ホール輸送層と必要あれば有機発光層と有機電子輸送層とがこの順に積層された積層構造とし、これらの層のうち少なくとも一層に、前記凹凸を設ける、請求項 6 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 21】 前記凹凸を設ける層に、配向結晶化した  $\pi$  電子共役高分子層と含ませる、請求項 6 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 22】 光学的に透明な基体上に透明電極、有機ホール輸送層、必要あれば有機発光層、有機電子輸送層及び金属電極を積層する、請求項 6 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 23】 カラーディスプレイ用の素子として構成する、請求項 6 に記載した有機電界発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、自発光型の薄型平面ディスプレイ等に用いて好適な有機電界発光素子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、有機発光素子 (EL) からなるディスプレイパネルは視認性が高く、表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を持っている。

40 【0003】 近年、有機化合物を構成材料とする電場発光デバイスについて報告がなされた (Applied physics letters 51 p.913(1987))。この報告では、C. W. Tang らは有機発光層及び電荷輸送層を積層した構造の電場発光デバイスを開示している。

【0004】 ここでは、発光材料として高い発光効率と電子輸送を合わせ持つトリス (8-キリノール) アルミニウム錯体 (以下 Alq<sub>3</sub> と称す) を用いて、優れた電場発光デバイスを得ている。また、有機発光層を形成する Alq<sub>3</sub> にクマリン誘導体や DCM1 (Eastman chemicals) 等の蛍光色素をドーブした素子を作製し、色素の

適切な選択により発光色が変わることを報告するとともに、発光効率も非ドープに比べ、上昇することを開示している。(Journal of Applied physics, 65, p. 3610(1989))。

【0005】この研究に続いて、多くの研究開発がなされ、新しい機能材料として、蛍光発光性のキレート金属錯体や電子輸送性有機分子や正孔輸送性有機分子が開発されるとともに、カラー化に向けての種々の検討がなされている。

【0006】図11に、従来の有機電界発光素子の一例を示す。

【0007】この有機電界発光素子10は、透明ガラス基板6上に、ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極5、ホール輸送層4、発光層3、電子輸送層2及び陰極1を、例えば、真空蒸着法で順次成膜したものである。

【0008】この有機電界発光素子10において、陽極であるITO透明電極5と陰極1との間に直流電圧8を印加すると、ITO透明電極5から注入されたキャリアとしてのホール(正孔)がホール輸送層4を経て、一方、陰極1から注入された電子が電子輸送層2を経て夫々移動し、発光層3において、それら電子-正孔対の再結合が生じ、そこから所定波長の発光9が生じて、それを透明ガラス基板6の側から観察できる。

【0009】図12に、従来の別の有機電界発光素子を示すが、この有機電界発光素子10Aでは、電子輸送層2が発光層を兼ねている。

【0010】図13に、図12の有機電界発光素子10Aを用いた平面ディスプレイの構成例を示す。

【0011】図示の如く、電子輸送層2とホール輸送層4とからなる有機積層構造が、陰極1と陽極5の間に配される。陰極1及び陽極5は、互いに交差するストライプ状に設けられ、夫々、輝度信号回路34及びシフトレジスタ内蔵の制御回路35により選択されて信号電圧が印加される。これにより、選択された陰極1及び陽極5が交差する位置(画素)の有機積層構造が発光する。

【0012】このような従来の有機電界発光素子の有機層の界面構造を示すために、更に他の従来例による有機EL素子10Bの層構造の要部を図14に示す。この例の場合、ホール輸送層14の材料としてPEDOTが用いられ、図12と同様に電子輸送層が発光層を兼ねる電子輸送性発光層13がMEH-PPVを用いて形成され、この上には電子の注入性を高めるCa層12がAl電極11との間に設けられている。そして、いずれの例においても図14に示すように、有機層の界面はフラットに形成されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のディスプレイでは、発光スペクトルの半値幅が広く、人の目に明るく感じられる半値幅の狭い高効率な発光が得られず、色コントラストが良く、高効率のカラー発光デ

ィスプレイを得ることが課題となっている。

【0014】また、特開平7-114350号公報では、ガラス基板の積層は厚みが増し高い解像度が得られない上、壊れやすく歩留まりが低いという問題もあり、特開平11-17894号公報において、フレキシブルで薄型構成が可能な新規な構成の基板材料を積層してカラー化素子を構成し、薄型、大画面が可能でかつ製造が容易な電場発光ディスプレイパネルが開示されたが、なお改良の余地が多い。

【0015】そこで本発明の目的は、発光性能が優れ、この発光を高効率で利用可能な有機電界発光素子及びその製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、発光領域を含む有機層が基体上に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層がこの隣接層との界面に凹凸を有していることを特徴とする有機電界発光素子(以下、本発明の有機電界発光素子と称する。)に係るものである。

【0017】本発明の有機電界発光素子によれば、有機層が隣接層との界面に凹凸を有しているため、有機層の界面の面積が拡大されるため、高発光率の有機電界発光素子を提供することができる。

【0018】また、本発明は、発光領域を含む有機層が基体上に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層がこの隣接層との界面に凹凸を有していることを特徴とする有機電界発光素子を製造するに際し、前記有機層を形成するときの環境条件をコントロールすることによって前記凹凸を形成する有機電界発光素子の製造方法(以下、本発明の製造方法と称する。)に係るものである。

【0019】本発明の製造方法によれば、有機層を形成するときの環境条件をコントロールするので、有機材料の溶液の溶媒、焼成温度、減圧度等の如き環境条件をコントロールすることによって、有機層の隣接層との界面に凹凸を形成することができ、上記した本発明の有機電界発光素子と同様な効果が奏せられる有機電界発光素子の再現性の良い製造方法が提供できる。

【0020】

【発明の実施の形態】上記した本発明の有機電界発光素子及びその製造方法においては、前記環境条件として、有機層構成材料の溶液の塗布層の焼成条件をコントロールすることが望ましい。

【0021】そして、前記環境条件として、焼成条件のコントロールにより、有機層構成材料の溶液の塗布層から溶媒を蒸発除去することにより、有機層の界面に凹凸が形成され易い点で望ましい。

【0022】その際、前記焼成条件を前記有機層の焼成時の減圧度によってコントロールし、1気圧(760 mmHg)を減圧度ゼロとしたとき(後述する減圧度も同

様)、前記減圧度を $-4'00\text{ mmHg} \sim -760\text{ mmHg}$ の範囲で行うことが望ましい。

【0023】また、前記焼成条件を前記有機層の焼成時の焼成温度によってコントロールし、前記焼成温度を $70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で行うことにより、基本温度を $70^\circ\text{C}$ (溶媒の転移点 $65^\circ\text{C}$ 以上であるのでその分子構造が伸びる。)とすることで、溶媒の変性が生じることなく、凹凸が形成され易いために望ましい。

【0024】また、前記焼成条件として、前記溶液の塗布層を冷却した後に前記焼成を行うか又は、前記溶液を冷却して塗布し塗布層を冷却した後に、減圧によって前記溶媒を蒸発除去することにより、有機層の界面に凹凸を形成できる点で望ましい。

【0025】また、前記焼成条件として前記溶液に高沸点溶媒を添加して塗布後に前記焼成を行い、前記高沸点溶媒を $1 \sim 10$ 重量%の範囲で添加することにより、有機層の界面に凹凸を形成できる点で望ましい。

【0026】また、前記焼成条件として、前記溶液に熱分解性物質を添加した後に前記焼成を行い、前記熱分解物質を $1 \sim 10$ 重量%添加することにより、有機層の界面に凹凸を形成できる点で望ましい、

【0027】この場合、前記有機層の一方の面側から焼成時の加熱を行うか、或いは溶媒蒸発のための減圧を行うことにより、有機層の界面に凹凸を効果的に形成することができる。

【0028】そして、前記有機層を、有機ホール輸送層と必要あれば有機発光層と有機電子輸送層とがこの順に積層された積層構造とし、これらの層のうちの少なくとも一層に、前記凹凸を設けることが望ましく、この場合、凹凸は $1\text{ cm}^2$ 当り $150 \sim 300$ 個存在し、凹凸の高さは $80\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であるものが望ましい。

【0029】更に、前記凹凸を設ける層に、配向結晶化した $\pi$ 電子共役高分子層を含ませることにより、有機層の界面に効果的に凹凸を形成することができる。

【0030】そして、光学的に透明な基体上に透明電極、有機ホール輸送層、必要あれば有機発光層、有機電子輸送層及び金属電極を積層することにより、カラーディスプレイ用の好適な素子として構成することができる。

【0031】なお、本発明において、「凹凸」とは有機EL層界面の表面粗さを意味する。

【0032】以下、本発明の実施の形態を図面参照下で具体的に説明する。

【0033】図1に本発明の実施の形態の基本構造の二例を示す。即ち、本実施の形態は、透明ガラス基板16上にITO透明電極15、ホール輸送層(PEDOT)14、電子輸送性発光層(MEH-PPV)13、Ca(カルシウム)層12及びAl(アルミニウム)からなる陰極11を順次積層して有機電界発光素子(以下、有機EL素子と称する。)が形成される。

【0034】そして、図1(a)の構造は、ホール輸送層14の成膜時に、後述する溶液の塗布条件、或いは焼成条件等のコントロールにより、その表面に凹凸20が形成され、この上に電子輸送性発光層13が積載されることにより、両層の界面が凹凸状に形成される。これにより有機層同士の接合面積が増大するため発光効率が向上する。

【0035】また、図1(b)の構造は、電子輸送性発光層13の成膜時に、上記と同様に溶液の塗布条件、或いは焼成条件等のコントロールにより、その表面に凹凸21が形成され、この上にCa層12が積層されることにより、両層の界面が凹凸状に形成される。これにより有機層の電極との接合面積が増大するため電子の注入量が増加し、発光効率が向上する。

【0036】上記した凹凸を形成するために、ホール輸送層14の材料として図2に示すPoly(3,4)-ethylenedioxythiophene(PEDOT)水溶液を用い、電子輸送性発光層13の材料としてPoly(phenylene-vinylene)(PPV)溶液を用い、これらの層の成膜時の環境条件(塗布条件及び焼成条件等)がコントロールされる。

【0037】なお、本発明は、クレーター状の凹凸を有機層の界面に形成して有機EL素子を構成することによって、発光面積を拡大させるものであるから、凹凸を形成する有機層を厚くすることで、層中の空気含有率を高めることにより、一層発光面積の拡大が得られ、発光効率が向上させることができる。このために有機層の膜厚は $70\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ が望ましい。

【0038】図4に本実施の形態による有機EL素子の作製～特性測定のプロセスの概略を示す。

【0039】まず、疎水性表面を有する透明基板は、基板洗浄工程A<sub>1</sub>において、最初にFisher社製の洗剤を用いて20分間超音波洗浄した後、超純水で数回洗浄し、2回超音波洗浄が行われる。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールで洗浄後、クリーンオープンで $120^\circ\text{C}$ 乾燥させ、更に、使用する前にUV-ozoneを20分間照射した後にITO透明電極が真空蒸着される。

【0040】処理槽18A内においては、大気状態で塗布条件をコントロールしてPEDOT水溶液のスピンコートA<sub>2</sub>を行い、これをホットプレート上に載せて焼成A<sub>3</sub>が行われる。焼成は大気状態又は減圧状態の処理槽18A内において、焼成温度又は減圧度がコントロールされる。

【0041】処理槽18B内においては、大気状態で塗布条件をコントロールしてMEH-PPV溶液のスピンコートA<sub>4</sub>を行う。そしてこの際、凹凸形成後に凹部でのショートを避けるために、MEH-PPVの塗布層は例えば $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚程度が好ましい。そして、これをホットプレート上に載せて焼成A<sub>5</sub>が行われ、焼成は大気状態又は減圧状態の処理槽18B内において、焼成温度

又は減圧度がコントロールされる。

【0042】上記の工程終了後、Ca、Alの真空蒸着A<sub>6</sub>を行って陰極としての金属電極が形成される。

【0043】そして、上記の如く作製した有機EL素子の発光効率について効率測定A<sub>7</sub>が行われる。

【0044】上記したプロセスにより、図1(a)に示した構造を有する有機EL素子25A及び図1(b)に示した構造を有する有機EL素子25Bが作製されるが、その詳細の製造工程を図5及び図6と図7及び図8に示す。

【0045】図5及び図6により、図1(a)に示した有機EL素子25A(PEDOT層の界面に凹凸を形成)の製造工程を示す。まず図5(a)に示すように、基板として形成したガラス基板16に対して、図4における洗浄処理等が行われる。

【0046】次いで図5(b)に示すように、表面を洗浄処理されたガラス基板16上に真空蒸着によりITO透明電極15が積層され、この上に図5(c)に示すように、PEDOT水溶液を主として図4における処理槽18A内でスピコートし、ホール輸送層14が積層される。この際、PEDOT水溶液の塗布条件として、大気中で塗布、保冷室内で塗布、塗布液を冷却して塗布、又は熱分解性物質を添加して塗布のいずれかが選択される。

【0047】次いで図5(d)に示すように、処理槽18A内で、ホール輸送層14としてPEDOTが積層されたガラス基板16をホットプレート17上に載せ、焼成が行われる。この焼成条件として、大気中又は減圧度及び温度がコントロールされる。これにより、この焼成時の加熱温度が下方から上方へ熱伝導されるため、PEDOT水溶液の蒸発に伴いガスが抜け出ることにより、ホール輸送層14の表面にクレター状の凹凸20が発生し、界面の発光面積が拡大する。

【0048】このような現象は、保冷室内等でPEDOT水溶液を塗布することによってガスの蒸発を抑えておき、焼成時の急激な高温又は減圧状態の中に曝すことによってもよく、塗布液に熱分解性物質を微量添加させておくことでも達成できる。

【0049】次いで図6(e)に示すように、凹凸20が形成されたホール輸送層14上に、MEH-PPV溶液を大気状態の図4における処理槽18B内でスピコート後に、同処理槽18B内で焼成されて電子輸送性発光層13が形成される。この際、MEH-PPVの焼成条件として、大気中又は減圧下で減圧度又は温度がコントロールされる。従って、電子輸送性発光層13のホール輸送層14との界面が上記凹凸20の形状に形成される。

【0050】次いで、図6(f)に示すように、この上に電子の注入性を向上させるためにCa層12を成膜後、図6(g)に示すように陰極としてのAl電極11

が積層されて製造工程が終了する。

【0051】本発明の有機EL素子は、有機層が隣接層との界面に凹凸を有しているため、有機層の界面の面積が拡大されるため発光効率が向上する。これは、上記したPEDOTからなる凹凸状の有機層が、配向結晶化した $\pi$ 電子共役高分子化合物を含んでいるため、発光性が良く、凹凸によって発光面積が拡大されることにより、更に発光効率の向上に寄与していることによるものである。このことは、MEH-PPVからなる有機層に凹凸を設ける後述する有機EL素子25Bにおいても同様である。

【0052】図7及び図8により、図1(b)に示した有機EL素子25B(MEH-PPV層の界面に凹凸を形成)の製造工程を示す。まず、図7(a)～図7

(c)は上記した有機EL素子25Aと同様に行われる。

【0053】そして、有機EL素子25Bの場合も、図7(d)に示すように、MEH-PPVの塗布条件が選択され、主として図4における処理槽18B内でスピコートし、電子輸送性発光層13が積層される。即ち、これの塗布条件として、大気中で塗布、保冷室内で塗布、塗布液を冷却して塗布、又は高分子溶液に高沸点溶媒添加のいずれかが選択される。

【0054】次いで図8(e)に示すように、同処理槽18B内で電子輸送性発光層13としてMEH-PPVが積層されたガラス基板16をホットプレート17上に載せて焼成が行われる。そしてこの焼成条件として、大気中又は減圧下で減圧度又は焼成温度がコントロールされる。従って、この場合も上記有機EL素子25Aと同様に、下からの加熱によって、MEH-PPV溶液の蒸発によるガスが抜け出る際に電子輸送性発光層13の表面にクレター上に凹凸21が生じ、発光面積が拡大する。

【0055】このような現象は、保冷室内等でMEH-PPV溶液を塗布してガスの蒸発を抑えておき、焼成時の急激な高温又は減圧状態の中に曝すことによっても発生し、又は高分子溶液に高沸点溶媒を添加させておくことによっても発生させることができる。

【0056】次いで、図8(f)に示すように、凹凸21が形成された電子輸送性発光層13の上に、電子の注入性を向上させるためにCa層12を成膜することにより、Ca層12の電子輸送性発光層13との界面が上記凹凸21に対応して形成される。

【0057】その後、図8(g)に示すAl電極11は上記有機EL素子25Aと同様に形成されて、有機EL素子25Bの製造工程は終了する。

【0058】

【実施例】上記した実施の形態に基づき、有機層溶液の塗布条件及び焼成条件を変えて有機EL素子を作製すると共に、この有機EL素子と発光効率を比較するため

に、実施例と同じ材料を用い、従来の方法による有機EL素子を比較例として作製した。初めに比較例を説明する。

#### 【0059】比較例

疎水性表面を有する透明基板16に積層したITO電極15の上に、PEDOT水溶液を4000rpm/1minの条件でスピコートした後、ホットプレート上で温度を120℃に設定し、2時間焼成を行ってホール輸送層14を積層した。同様に、MEH-PPV溶液も3000rpm/1minの条件でスピコートした後、70℃で3時間焼成を行い電子輸送性発光層13を積層した。なお、すべて大気中で行った。この上にCa層12及びAl電極11を積層して陰極を形成し、有機EL素子を作製した。この陰極として真空蒸着するCa層12の膜厚は500Å、Al電極11は1000Åであり、後述する各実施例も同様である。

#### 【0060】実施例1

上記した製造工程により、疎水性表面を有する透明基板16に積載したITO電極15上に、PEDOT水溶液を4000rpm/1minの条件で図4に示す処理槽18Aを用いてスピコートした後、同処理槽18A内において減圧度を-400mmHg、-600mmHg、-760mmHgの3形態とし、ホットプレート17の温度を120℃に設定し、2時間焼成を行ってホール輸送層14を積層した。同様に、処理槽18B内において、MEH-PPV溶液を3000rpm/1minの条件でスピコートした後、上記と同じ減圧度状態において70℃で3時間焼成を行い、電子輸送性発光層13を積層した。このように減圧度をコントロールしてホール輸送層14及び電子輸送性発光層13を形成し、この上にCa層12及びAl電極11を真空蒸着して有機EL素子25Aを作製した。

【0061】なお、PEDOT水溶液で成膜するホール輸送層14のみ、またはMEH-PPV溶液で成膜する電子輸送性発光層13のみを実施例1と同様の成膜条件で行う以外は、比較例と同様の方法により、前者で有機EL素子25Aを、後者で有機EL素子25Bを作製した。

#### 【0062】実施例2

上記した製造工程により、疎水性表面を有する透明基板16に積層したITO電極15上に、PEDOT水溶液を4000rpm/1minの条件で図4に示す処理槽18Aを用いてスピコートした後、同処理槽18A内において減圧度を-760mmHgに保ち、ホットプレート17の温度を100℃又は150℃に設定し、2時間焼成を行ってホール輸送層14を積層した。同様に、同処理槽18B内においてMEH-PPV溶液を3000rpm/1minの条件でスピコートした後、上記と同じ減圧度状態において100℃又は150℃で3時間焼成を行い、電子輸送性発光層13を積層した。このよ

うに焼成温度をコントロールしてホール輸送層14及び電子輸送性発光層13を形成し、この上にCa層12及びAl電極11を真空蒸着して有機EL素子25Aを作製した。

【0063】なお、PEDOT水溶液で成膜するホール輸送層14のみ、または、MEH-PPV溶液で成膜する電子輸送性発光層13のみを実施例2と同様の成膜条件で行う以外は、比較例と同様の方法により、前者で有機EL素子25Aを、後者で有機EL素子25Bを作製した。

#### 【0064】実施例3

上記した製造工程により、疎水性表面を有する透明基板上16に積層したITO電極15上に、PEDOT水溶液及びMEH-PPV溶液をスピコートする際に、保冷室内で行いスピコート時の溶媒蒸発を抑制した。スピコート条件及び焼成条件は実施例1と同じ方法で行い、ホール輸送層14及び電子輸送性発光層13を積層後、この上にCa層12及びAl電極11を真空蒸着して有機EL素子25Aを作成した。

【0065】なお、PEDOT水溶液で成膜するホール輸送層14のみ、または、MEH-PPV溶液で成膜する電子輸送性発光層13のみを実施例3と同様の成膜条件で行う以外は、比較例と同様の方法により、前者で有機EL素子25Aを、後者で有機EL素子25Bを作製した。

#### 【0066】実施例4

上記した製造工程により、疎水性表面を有する透明基板16に積層したITO電極15上に、PEDOT水溶液を4000rpm/1minの条件で図4に示す処理槽18Aを用いてスピコートした後、大気状態の処理槽18B内においてホットプレート17の温度を120℃に設定し、2時間焼成を行ってホール輸送層14を積層した。次に同じ条件下の同処理槽内で、MEH-PPV溶液の溶媒をシクロヘキサノンからニトロベンゼンに変え、添加量を3w%、5w%又は10w%に変えて、3000rpm/1minでスピコートし、高沸点溶媒における効果を試みた。更に、ホットプレート17の温度を200℃に設定し、3時間焼成を行い、電子輸送性発光層13を積層した。この上にCa層12及びAl電極11を真空蒸着して有機EL素子25Bを作製した。

#### 【0067】実施例5

上記した製造工程により、疎水性表面を有する透明基板16に積層したITO電極15上に、PEDOT水溶液に熱分解性の炭酸アンモニウム(70℃で熱分解)を3w%、7w%又は10w%含有させ、図4に示す処理槽18A内において4000rpm/1minの条件でスピコートを行った後、同処理槽内において温度を120℃に設定し、2時間焼成を行ってホール輸送層14を積層した。また、MEH-PPV溶液にも同様に炭酸アンモニウムを含有させ、3000rpm/1minでス

11

ピンコート後、ホットプレート17の温度を200℃に設定し、3時間焼成を行い、電子輸送性発光層13を積層した。この上にCa層12及びAl電極11を真空蒸着して有機EL素子25Aを作製した。

【0068】なお、PEDOT水溶液で成膜するホール輸送層14のみ、または、MEH-PPV溶液で成膜する電子輸送性発光層13のみを実施例5と同様の成膜条件で行う以外は、比較例と同様の方法により、前者で有機EL素子25Aを、後者で有機EL素子25Bを作製した。

#### 【0069】実施例6

上記した製造工程により、疎水性表面を有する透明基板16に積層したITO電極15上に、冷蔵庫等で冷却したPEDOT水溶液を4000rpm/1minの条件で、図4に示す処理槽18B内においてスピコートした後、同処理槽内において減圧度を-760mmHgに保ち温度を120℃に設定し、2時間焼成を行ってホール輸送層14を積層した。同様に冷却したMEH-PPV\*

12

\*V溶液を用い、処理槽18A内において3000rpm/1minの条件でスピコートした後、同処理槽18B内において100℃で3時間焼成を行い、電子輸送性発光層13を積層した。この上にCa層12及びAl電極11を真空蒸着して有機EL素子25Aを作製した。

【0070】なお、PEDOT水溶液で成膜するホール輸送層14のみ、または、MEH-PPV溶液で成膜する電子輸送性発光層13のみを実施例6と同様の成膜条件で行う以外は、比較例と同様の方法により、前者で有機EL素子25Aを、後者で有機EL素子25Bを作製した。

【0071】上記した比較例及び各実施例の有機EL素子について、それぞれの発光効率を測定した。測定は、TOPCOM社製のBM5A輝度計を用いた。測定結果による各例別の測定データを以下の表に示す。

#### 【0072】

【表1】

	比較例	実施例1 (PEDOTとMEH-PPVを減圧状態で焼成)		
		減圧度		
		-400mmHg	-600mmHg	-760mmHg
発光効率(cd/A)	2.4	3.3	3.9	4.1

#### 【0073】

※ ※【表2】

	比較例	実施例1 (PEDOTのみ減圧状態で焼成)		
		減圧度		
		-400mmHg	-600mmHg	-760mmHg
発光効率(cd/A)	2.4	2.7	2.9	3.1

#### 【0074】

★ ★【表3】

	比較例	実施例1 (MEH-PPVのみ減圧状態で焼成)		
		減圧度		
		-400mmHg	-600mmHg	-760mmHg
発光効率(cd/A)	2.4	3.1	3.5	3.8

【0075】表1、表2及び表3から、各表において、PEDOT及びMEH-PPVの両方又はいずれかを減圧状態で焼成することにより、比較例に比べて発光効率の向上が顕著であり、また、減圧度が高い程その効果が大きいという結果が得られている。これは、PEDOT及びMEH-PPV双方を焼成時に減圧する表1の場合、PEDOTのみを焼成時に減圧する表2の場合、MEH-PPVのみを焼成時に減圧する表3の場合のいずれにも共通しており、また、いずれかを減圧して焼成す

る場合であっても、PEDOTよりはMEH-PPVを焼成時に減圧する方が効果が大きい結果となっている。これらの結果から、いずれも焼成時に減圧することにより、ホール輸送層14及び電子輸送性発光層13の界面に凹凸が効果的に形成され、発光効率の向上に寄与していることが証明できる。

#### 【0076】

【表4】



13

14

表4		実施例2 (PEDOTとMEH-PPVの焼成温度をコントロール)	
	比較例	焼成温度	
		100℃	150℃
発光効率(cd/A)	2.4	2.8	3.8

【0077】

\* \* 【表5】

表5		実施例2 (PEDOTのみの焼成温度をコントロール)	
	比較例	焼成温度	
		100℃	150℃
発光効率(cd/A)	2.4	2.3	2.8

【0078】

※ ※ 【表6】

表6		実施例2 (MEH-PPVのみの焼成温度をコントロール)	
	比較例	焼成温度	
		100℃	150℃
発光効率(cd/A)	2.4	2.8	3.1

【0079】表4、表5及び表6から、各表において、PEDOT及びMEH-PPVの両方又はいずれかを焼成温度をコントロールして焼成することにより、比較例に比べて発光効率が上がる傾向がみられ、また、焼成温度が高い程発光効率が向上することが顕著に表われている。これは、PEDOT及びMEH-PPV双方を焼成時に温度コントロールする表4の場合、PEDOTのみを焼成時に温度コントロールする表5の場合、MEH-★

★PPVのみを焼成時に温度コントロールする表6の場合のいずれにも共通しており、これらの結果から、焼成時に温度を高く設定することにより、ホール輸送層14及び電子輸送性発光層13の界面に凹凸が効果的に形成され、発光効率の向上に寄与していることが証明できる。

【0080】

【表7】

表7		実施例3	
	比較例	PEDOT及びMEH-PPVを保冷室内でスパークコート	
		3.0	
発光効率(cd/A)	2.4		

【0081】

☆ ☆ 【表8】

表8		実施例3	
	比較例	PEDOTのみを保冷室内でスパークコート	
		2.6	
発光効率(cd/A)	2.4		

【0082】

◆40◆ 【表9】

表9		実施例3	
	比較例	MEH-PPVのみを保冷室内でスパークコート	
		2.7	
発光効率(cd/A)	2.4		

【0083】表7、表8及び表9から、各表において、PEDOT及びMEH-PPVの両方又はいずれかを保冷室内で塗布することにより、比較例に比べて発光効率が上がる効果が顕著に表われている。これはPEDOT及びMEH-PPV双方を保冷室内で塗布する表7の場

合、PEDOTのみを保冷室内で塗布する表8の場合、MEH-PPVのみを保冷室内で塗布する表9の場合のいずれにも共通しており、これらの結果から、スパークコートを保冷室等の低温雰囲気内で行えば焼成時の急激な温度上昇により、ホール輸送層14及び電子輸送性発光



層13の界面に凹凸が効果的に形成され、発光効率の向上に寄与していることが証明できる。

\* 【0084】

\* 【表10】

表10

	比較例	実施例4 (MEH-PPVに高沸点溶媒添加)		
		添加量		
		3w%	5w%	10w%
発光効率(cd/A)	2.4	2.6	2.7	3.0

【0085】表10から、MEH-PPV溶液に高沸点溶媒を添加することにより、比較例に比べて発光効率が増加する顕著な効果が見られ、更に、添加量が3w%~10w%の範囲で多い程、発光効率が向上していることが分る。従って、MEH-PPV溶液に高沸点溶媒を添加

※することにより、電子輸送性発光層13の界面に凹凸が効果的に形成され、発光効率の向上に寄与することが証明できる。

【0086】

【表11】

表11

	比較例	実施例5 (PEDOT及びMEH-PPVに炭酸アンモニウムを添加)		
		添加量		
		3w%	7w%	10w%
発光効率(cd/A)	2.4	2.9	3.7	4.0

【0087】

★20★【表12】

表12

	比較例	実施例5 (PEDOTに炭酸アンモニウムを添加)		
		添加量		
		3w%	7w%	10w%
発光効率(cd/A)	2.4	2.7	3.6	3.8

【0088】

☆☆【表13】

表13

	比較例	実施例5 (MEH-PPVに炭酸アンモニウムを添加)		
		添加量		
		3w%	7w%	10w%
発光効率(cd/A)	2.4	2.6	3.4	3.7

【0089】表11、表12及び表13から、各表においてPEDOT及びMEH-PPVの両方又はいずれかに熱分解性の炭酸アンモニウムを添加することにより、比較例に比べて発光効率が向上する顕著な効果が表われている。更に、その添加量が3w%~10w%の範囲で多い程、発光効率が向上する結果が得られている。これはPEDOT及びMEH-PPV双方に炭酸アンモニウムを添加する表11の場合、PEDOTのみに炭酸アン

◆モニウムを添加する表12の場合、MEH-PPVのみに炭酸アンモニウムを添加する表13の場合のいずれにも共通しており、これらの結果から、炭酸アンモニウムを添加することにより、ホール輸送層14及び電子輸送性発光層13の界面に凹凸が効果的に形成され、発光効率の向上に寄与することが証明できる。

【0090】

【表14】

表14

	比較例	実施例6 (PEDOT及びMEH-PPVを冷蔵庫で冷却)
		3.0
発光効率(cd/A)	2.4	

【0091】

【表15】

17

表15

	比較例	実施例6 (PEDOTを冷蔵庫で冷却)
発光効率(cd/A)	2.4	2.8

18

【0092】

\* \* 【表16】

表16

	比較例	実施例6 (MEH-PPVを冷蔵庫で冷却)
発光効率(cd/A)	2.4	2.6

【0093】表14、表15及び表16から、PEDOT及びMEH-PPVの両方又はいずれかを冷蔵庫で予め冷却して塗布することにより、比較例に比べて発光効率の向上が顕著な結果が得られている。従って、これは、PEDOT及びMEH-PPV双方を冷蔵庫で冷却した表14の場合、PEDOTのみを冷蔵庫で冷却した表15の場合、MEH-PPVのみを冷蔵庫で冷却した表16の場合のいずれにも共通しており、これらの結果から、塗布材料を冷却してから塗布し焼成すると、焼成時の急激な温度上昇により、ホール輸送層14及び電子輸送性発光層13の界面に凹凸が効果的に形成され、発光効率の向上に寄与していることが証明できる。

【0094】上記した各実施例によれば、PEDOT水溶液によるホール輸送層14及びMEH-PPV溶液による電子輸送性発光層13を透明基板16に積層されたITO電極15の上に積層する際に、PEDOT水溶液及びMEH-PPV溶液をスピコート後の焼成時に、減圧下において下方から加熱することにより、層中に含有している空気が蒸発する際、界面にクレーター状の凹凸が形成され、これにより、界面が拡大されて発光面積が拡大され、発光効率が向上した有機EL素子を作製することができる。

【0095】また、PEDOT水溶液及びMEH-PPV溶液を予め冷却後に塗布するか、或いは保冷室内において塗布することにより、焼成時に急激に高温に曝されることにより更に効果が高められ、また、MEH-PPV溶液に高沸点溶媒を添加、或いはPEDOT水溶液に熱分解性物質を添加することによっても更に効果を高めることができる。

【0096】また、上記表1～表16によって明らかのように、発光効率を向上させるための最も効果的な方法は、焼成条件を減圧度でコントロールするのが最も効果的であり、次は、溶媒に熱分解性物質の添加、温度コントロールの順に効果があると言える。

【0097】また、減圧度又は温度等の上記成膜条件をPEDOTのみに適用する場合よりも、MEH-PPVのみに適用する場合の方が効果的であり、PEDOT及びMEH-PPVの双方に適用する場合が更に良い結果が得られる。従って、共通の条件下で成膜する程、効果

的であると言える。

【0098】また、有機層を構成する上でのプロセスが容易であるため、薄型で大画面が可能な有機EL素子が提供され、この成果は工業的価値が大きい。

【0099】上記した実施の形態及び各実施例は、本発明の技術的思想に基づいて変形することができる。

【0100】例えば、上記した実施例では、ホール輸送層14又は電子輸送性発光層13の界面に凹凸20、21を形成したが、図9に示すように、上記双方の界面に凹凸20、21を形成することもでき、これにより、有機層と電極との接合面積が増え、電子の注入量が増えるため、更に発光効率の向上に寄与することができる。

【0101】また、図10に示すように、電子輸送性能及び正孔輸送性能を有する材料を用いて、単層の有機層からなる発光層22の界面に凹凸23を形成し、この上にA1電極11を積層して有機EL素子を作製することもできる。

【0102】また、有機層の塗布方法はスピコート以外の例えば印刷等の適宜な方法であってもよく、また、減圧度、焼成温度及び加熱方法等も実施例以外の適宜であってもよく、溶液に添加する物質は、ニトロベンゼンや炭酸アンモニウム以外の同等な効果を発揮する物質であってもよい。

【0103】

【発明の作用効果】上述した如く、本発明の有機電界発光素子及びその製造方法は、有機層の隣接層との界面に凹凸が形成され、有機層の界面の発光面積が拡大されるため、有機電界発光素子の発光効率を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】同、有機EL素子に用いたPEDOTの化学構造を示す図である。

【図3】同、有機EL素子に用いたMEH-PPVの化学構造を示す図である。

【図4】同、有機EL素子の作製～効率測定のプロセスを示す図である。

【図5】同、有機EL素子の製造工程の一例を示す概略

断面図である。

【図6】同、有機EL素子の製造工程の一例を示す概略断面図である。

【図7】同、有機EL素子の他の製造工程の一例を示す概略断面図である。

【図8】同、有機EL素子の他の製造工程の一例を示す概略断面図である。

【図9】同、有機EL素子の变形例を示す概略断面図である。

【図10】同、有機EL素子の他の变形例を示す概略断面図である。

【図11】従来例による有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

【図12】同、有機EL素子の他の一例を示す概略断面

図である。

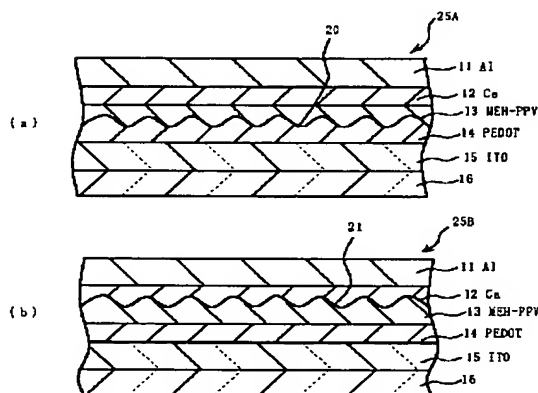
【図13】同、有機EL素子を用いた平面ディスプレイの構成例を示す概略図である。

【図14】同、有機EL素子の更に他の一例を示す概略断面図である。

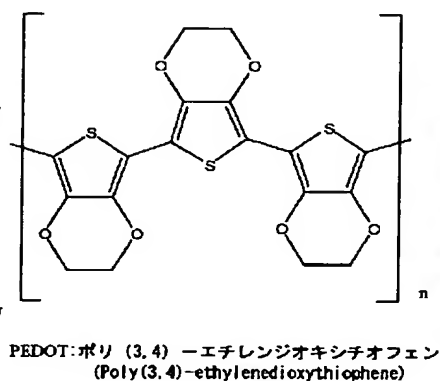
【符号の説明】

11…Al電極(陰極)、12…Ca層、13…電子輸送性発光層(MEH-PPV)、14…ホール輸送層(PEDOT)、15…ITO電極、16…ガラス基板、17…ホットプレート、18A、18B…処理槽、20、21、23…凹凸、22…発光層(ホール輸送性、電子輸送性)、25A、25B…有機EL素子、A<sub>1</sub>…A<sub>7</sub>…工程

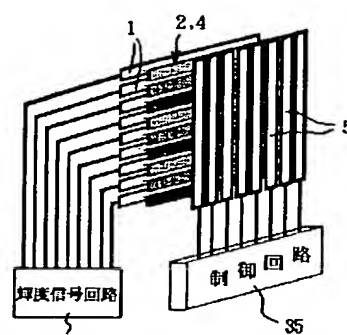
【図1】



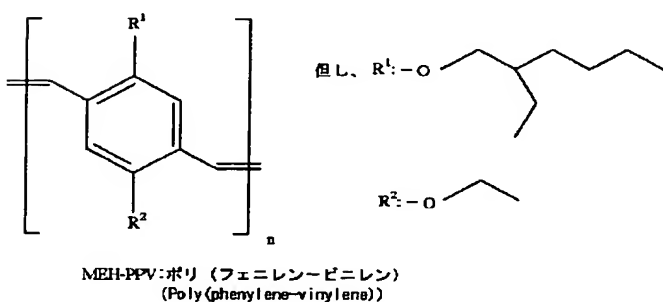
【図2】



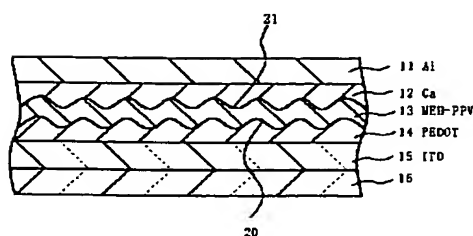
【図13】



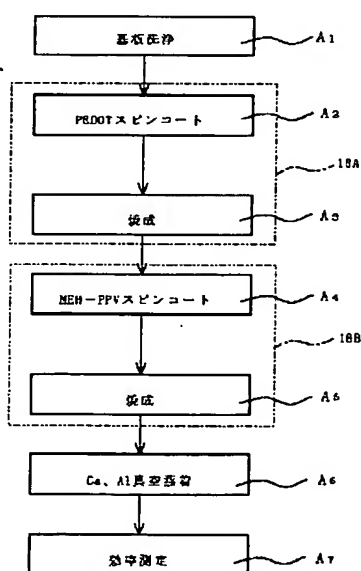
【図3】



【図9】

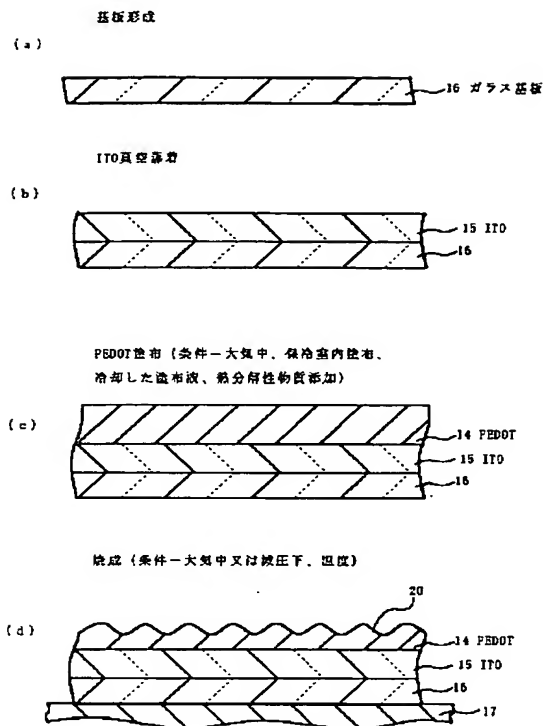


【図4】



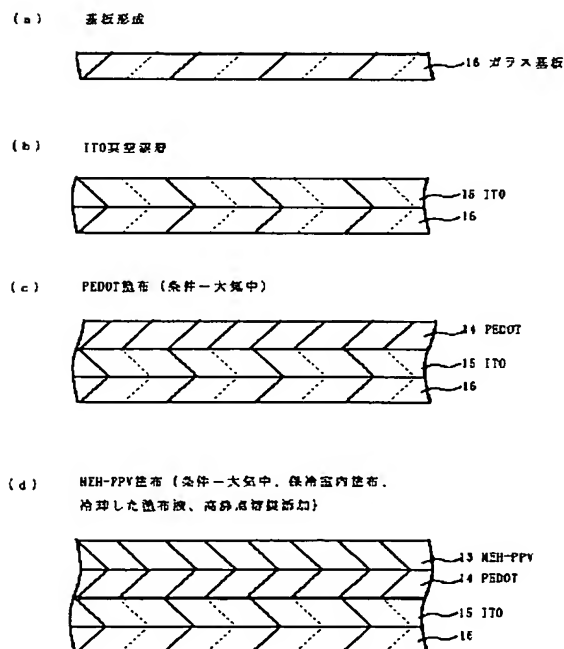
【図5】

PEDOT層に凹凸を形成する工程



【図7】

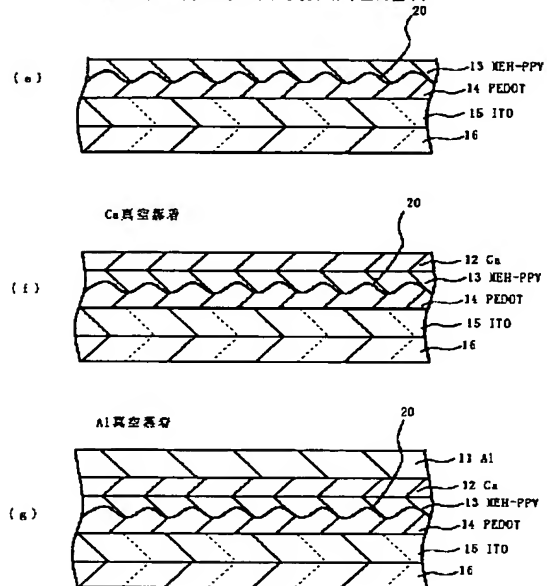
MEH-PPV層に凹凸を形成する工程



【図6】

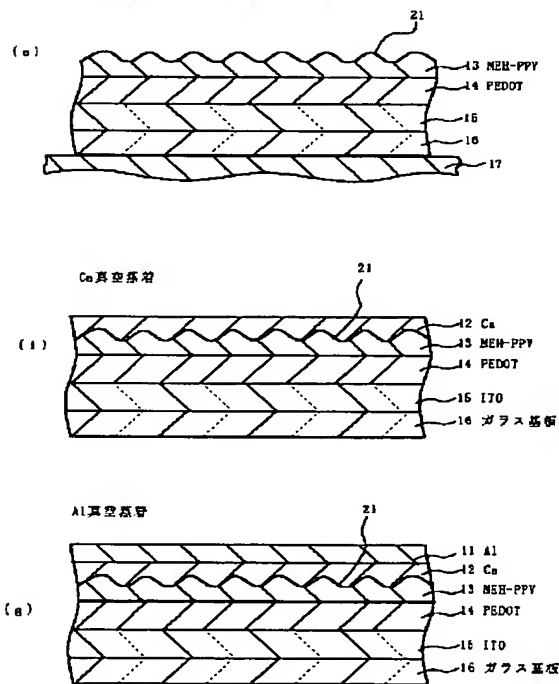
MEH-PPV塗布、焼成

(条件—大気中又は減圧下、温度、保冷室内塗布)

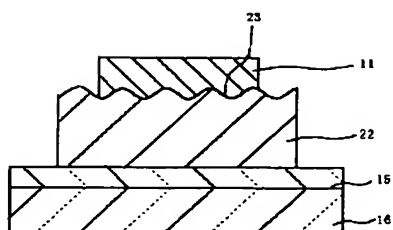


【図8】

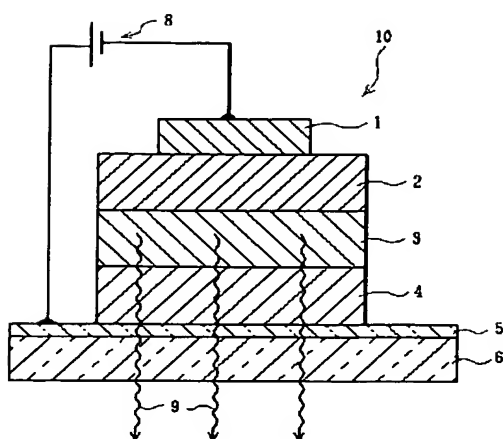
焼成 (条件—大気中又は減圧下、温度)



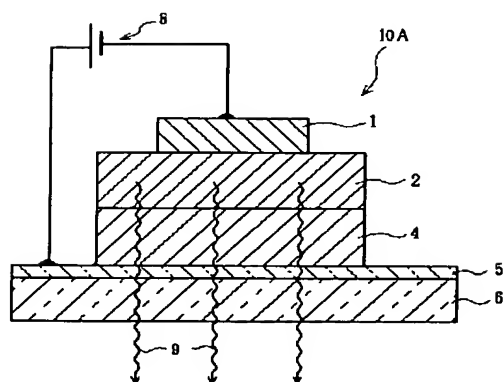
【图 10】



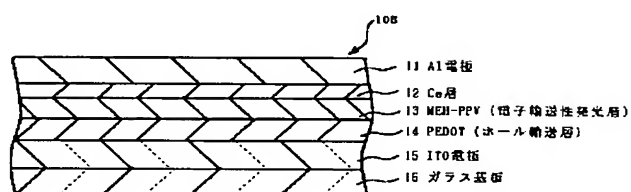
【图 1 1】



【図 12】



【图 1 4】



【手續補正書】

【提出日】平成13年9月3日（2001. 9. 3）

【手続補正 1】

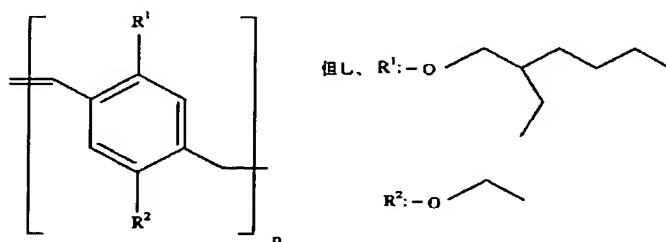
【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 3】



MEH-PPV:ポリ(フェニレンビニレン)  
(Poly(phenylene-vinylene))

フロントページの続き・

(72) 発明者 田村 眞一郎

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ  
ー株式会社内

F ターム (参考) 3K007 AB03 AB18 BA06 CB01 DA01

DB03 EB00 FA01